Über

o-Aldehydophenoxysäuren.

Von

Dr. Hermann Cajar.

Über

o-Aldehydophenoxysäuren.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Hermann Cajar

aus Berlin.

Freiburg (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei.

1897

ACAD.
LUGD BAT.
BIBL.

Meiner lieben Mutter

und dem Andenken

meines teuren Vaters

gewidmet!

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chem. Universitätslaboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz im Winter-Semester 1896-97 und im Sommer-Semesters 1897 auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Bistrzycki ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Bistrzycki, für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine liebenswürdige und bereitwillige Unterstützung sowie für das mir während meiner Studienzeit stets bewiesene Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Einleitung.

Eine der auffallendsten Erscheinungen, welche der Aufschwung der organischen Chemie in den letzten Jahrzehnten zu Tage gefördert hat, ist die Fähigkeit gewisser Substanzen, im Sinne zweier verschiedener Konstitutionsformeln auf andere Körper einzuwirken. Von vielen Seiten ist diese Eigenschaft, welche nunmehr fast allgemein als « Tautomerie » bezeichnet wird, aufs genaueste untersucht worden[1]; die grosse Fülle der Beobachtungen bildet ein ausgiebiges Material für die rein theoretische Forschung, deren Aufgabe es ist, die empirisch gefundenen Thatsachen zu erklären und zu begründen.

Trotz der grossen Rührigkeit, welche auf dem Gebiete der Tautomerie in letzter Zeit entwickelt wurde, besteht indessen keine allgemein verbreitete Ansicht über das Wesen derselben. Es ist bisher noch nicht gelungen, die Tautomerie in völlig einwurfsfreier Weise zu erklären. Am verbreitetsten sind die

[1] Vgl. W. Wislicenus, Ueber Tautomerie. Stuttgart, 1897.

einander gegenüberstehenden Ansichten von Baeyer[1] und von Laar[2]. Baeyer unterscheidet bei einem solchen Körper, dessen Reaktionsprodukte sich von verschiedenen Formulierungen ableiten, die stabile und die labile Form; die erstere kommt dem Körper unter gewöhnlichen Bedingungen zu, während er unter dem Einfluss gewisser Reagentien, ehe er auf diese wirkt, in die zweite Form umgewandelt wird. Von Baeyer rührt der Ausdruck « Pseudo-(ψ) Form » für die labile Form her. Seiner Anschauung ist der Umstand entgegenzuhalten, dass es bisher noch in keinem einzigen Falle gelungen ist, eine derartige labile Form zu fassen und als solche zu erkennen.

Dagegen ist Laar der Meinung, dass es nur ein einziger Körper ist, der auf zwei verschiedene Arten zu reagieren vermag, dem aber eine bestimmte Formel überhaupt nicht zugeschrieben werden kann, da die Atome in seinem Molekül zwischen der einen und der andern Lage beständig hin- und herpendeln. Diese Auffassung beseitigt zwar die Schwierigkeit, dass tautomere Körper in einer labilen Form nicht isoliert werden konnten; sie trägt jedoch der Thatsache nicht Rechnung, dass sich tautomere Körper in ihrem physikalischen Verhalten in keiner Weise von solchen unterscheiden, bei denen eine Doppelnatur nicht erkennbar ist. Laar führte den Ausdruck « Tautomerie » in die Wissenschaft ein.

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **16**, 2188.

[2] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **18**, 648; **19**, 732, vgl. ferner: Butlerow, Annalen der Chemie **189**, 77, van t'Hoff, Ansichten

Von Jacobson [1] wurde die in Rede stehende Erscheinung als « Desmotropie » bezeichnet, eine Benennung, die ebenfalls oft gebraucht wird.

Nur vom Wasserstoff ist bisher die Fähigkeit bekannt, durch Wanderung die Umlagerung eines Körpers in seine tautomere Form zu bewirken. Wird dieses Element durch ein anderes oder durch ein Radikal, z. B. Alkyl, ersetzt, so kann keine Wanderung mehr stattfinden, die tautomeren Eigenschaften verschwinden; man kann nun aber hierbei aus einer tautomeren Substanz zwei neue Verbindungen erhalten, welche nunmehr isomer sind. Als Beispiel hierfür möge die Cyanursäure genannt sein, welche zwei Reihen von Estern zu bilden imstande ist.

Ein ausgezeichnetes Beispiel der Tautomerie liefern die neuerdings vielfach untersuchten o-Aldehydosäuren der aromatischen Reihe, als deren wichtigste Vertreter die Opiansäure und die Phtalaldehydsäure zu nennen sind. Besonders waren es Liebermann, Wegscheider und Bistrzycki, welche in Gemeinschaft mit ihren Schülern die genannten Säuren einer eingehenden Untersuchung, speciell unter Berücksichtigung der Tautomerieerscheinungen, unterzogen. Eine kurze Uebersicht über die Resultate dieser Arbeiten sei im folgenden gegeben.

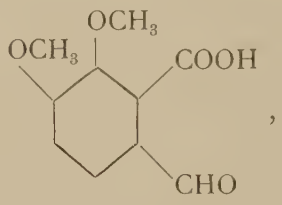
Im Jahre 1886 erhielt Liebermann [2] beim Kochen von Opiansäure mit Anilin in Eisessiglösung

über die organ. Chemie **2**, 263 und Zincke, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **17**, 3030.

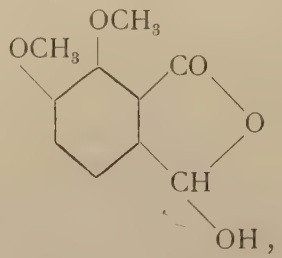
[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **21**, 2628 Anmerkung.

[2] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **19**, 2284.

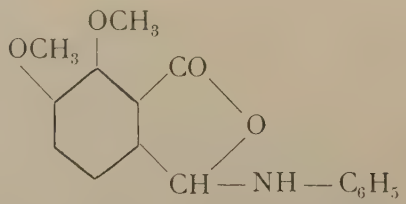
ein Produkt, welches sich in kaltem wässrigen Ammoniak nicht löste. Er nahm daher an, dass die Opiansäure nicht nach der normalen Form,



sondern nach der eines Oxymekonins,



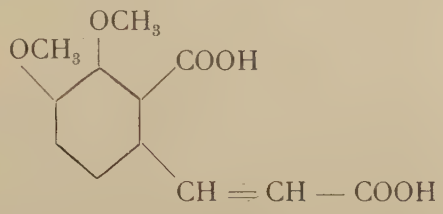
reagiert habe, und schrieb dem entstandenen Körper demgemäss die Formel



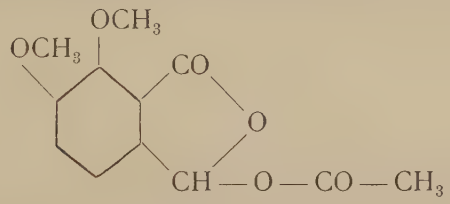
zu. Ganz ähnliche Verhältnisse fand Liebermann in Gemeinschaft mit Kleemann [1], als er die Einwir-

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **19**, 2287.

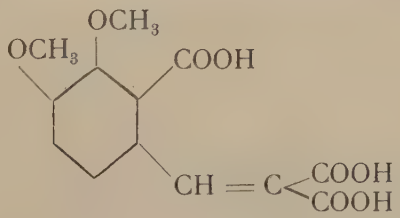
kung von Essigsäureanhydrid und von Malonsäure auf Opiansäure studierte. Im ersteren Falle wurde an Stelle der erwarteten Säure von der Formel



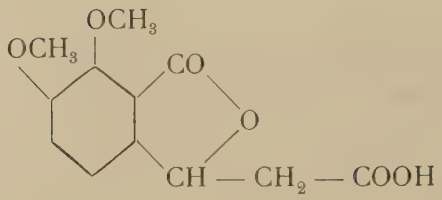
ein neutraler Körper erhalten, welcher der Formel



entspricht. Ebensowenig erhielten Liebermann und Kleemann aus Opiansäure und Malonsäure die vermutete dreibasische Säure von der Formel

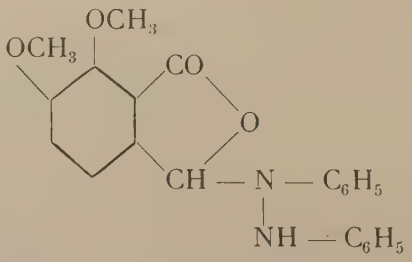


Es zeigte sich vielmehr, dass das entstandene Produkt, das sich unter Entwicklung von Kohlendioxyd gebildet hatte, eine einbasische Säure von der Formel



darstellte, einen Körper, der sich nicht gut anders als von der tautomeren Form der Opiansäure ableiten lässt.

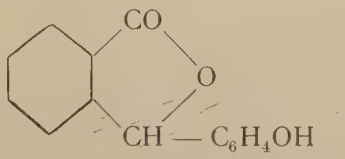
Hatten schon besonders die zuletzt angeführten Reaktionen das Vorliegen der Tautomerie bei der Opiansäure erwiesen, so wurde diese Eigentümlichkeit durch eine Reihe späterer Beobachtungen aufs beste bestätigt. So fand Bistrzycki [1], dass Hydrazobenzol auf Opiansäure schon bei kurzem Kochen der alkoholischen Lösungen unter Bildung eines Produktes einwirkt, dessen Verhalten zu der Formel



führte. Einen weiteren Beweis für die Tautomerie der o-Aldehydosäuren lieferte die Kondensation zwischen den Phtalaldehydsäuren und Phenolen, welche von Bistrzycki und Oehlert [2] studiert wurde. Das

[1] Ber. d, Deutsch. chem. Ges. **21**, 2518.
[2] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **27**, 2632.

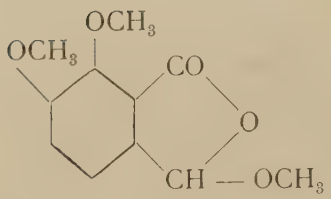
Verhalten der hierbei entstehenden Produkte zeigte, dass sich ihre Konstitution nur von der desmotropen Form der Aldehydsäuren ableiten lässt. Beispielsweise ergab sich für den aus Phtalaldehydsäure und Phenol erhaltenen Körper die Formel



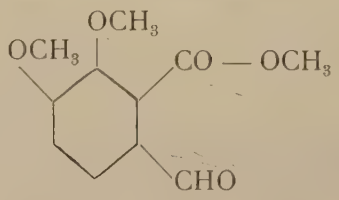
welche ihn als Oxyphenylphtalid kennzeichnet.

Alle diese Untersuchungen stellten es ausser Zweifel, dass bei den o-Aldehydosäuren Tautomerie vorliegt. In vollkommener Weise wurden sie durch den Nachweis bestätigt, dass beim Ersatz des wandernden Wasserstoffs durch Alkyl zwei Reihen isomerer Ester entstehen. Diese Entdeckung wurde im Jahre 1892 von Wegscheider [1] gemacht. Er wies nach, dass in dem nach der gewöhnlichen Esterificierungsmethode aus Opiansäure entstehenden Methylester die Pseudoform vorliegt, dass derselbe keine freie Aldehydogruppe mehr enthält. Auffallend ist dabei, dass sich dieser Ester schon beim Kochen der Säure mit einem Ueberschuss von Methylalkohol ohne Mitwirkung eines wasserentziehenden Mittels bildet. Es wurde keine einzige Reaktion aufgefunden, in der dieser Ester als Aldehyd reagierte; ihm ist daher die Formel

[1] Wiener Monatshefte **13**, 252.



zuzuschreiben. Behandelt man dagegen opiansaures Silber mit Methyljodid und Methylalkohol, oder fügt man einen Ueberschuss von Methylalkohol zu dem aus Opiansäure und Phosphorpentachlorid leicht darzustellenden rohen Opianylchlorid, so erhält man einen andern Ester, dem sehr wahrscheinlich die Formel

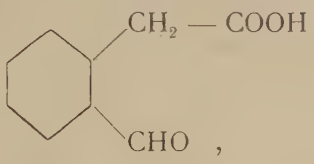


zukommt. Beide Ester sind recht beständige Verbindungen, welche ohne weiteres nicht ineinander übergehen. Der normale Ester verwandelt sich aber beim Stehenlassen mit salzsäurehaltigem Methylalkohol leicht in den Pseudoester.

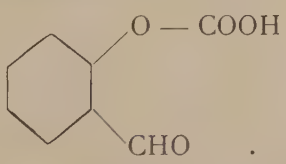
Der Ring, welchen die Phtalaldehyd- und Opiansäure in ihren tautomeren Formen bilden, besteht aus fünf Gliedern. Es ist bisher nicht gelungen, an einer solchen o-Aldehydosäure Tautomerie zu konsta-

tieren, deren Pseudoform einen sechs- oder siebengliedrigen Ring bilden würde. Die Frage, ob diese Möglichkeit überhaupt vorliegt, ist ohne weiteres zu bejahen; da sich Sauerstoff im Ringe befindet, würde selbst bei sieben Gliedern die Schliessung desselben zu erwarten sein. Es schien daher sehr erwünscht, derartige Substanzen auf ihre Tautomerisierbarkeit zu prüfen.

Das nächste Homologe der Phtalaldehydsäure, die o-Aldehydophenylessigsäure,

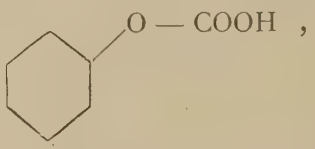


hätte gewiss für eine derartige Untersuchung das geeignetste Material geliefert. Es lässt sich aber nicht verhehlen, dass die Darstellung dieses noch nicht bekannten Körpers erhebliche Schwierigkeiten bereitet haben würde. Leichter zugänglich erschien das sauerstoffhaltige Analogon der Phtalaldehydsäure, die o-Aldehydophenylkohlensäure,



Der Gedanke, diese Säure in Form ihres Esters und ihres Natriumsalzes aus der Natriumverbindung des Salicylaldehyds mit Hilfe von Chlorkohlensäure-

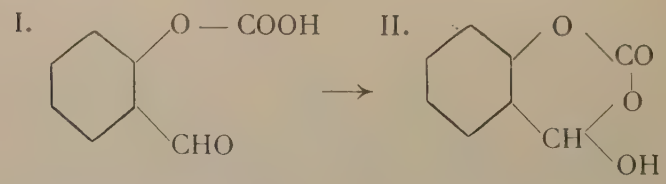
ester darzustellen, erschien unschwer auszuführen. Allerdings war dabei noch ein Punkt zu berücksichtigen : Es war von vornherein nicht mit Sicherheit anzunehmen, dass diese Säure als solche beständig sein würde. Die ihr analoge Phenylkohlensäure,



ist in freiem Zustande noch nicht erhalten worden, da sie bei dem Versuche, sie aus ihren Salzen abzuscheiden oder aus ihren Estern durch Verseifung zu gewinnen, in Phenol und Kohlendioxyd zerlegt wird :

$$C_6H_5 — O — COOH = C_6H_5OH + CO_2.$$

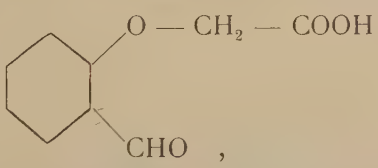
Allein diese Unbeständigkeit der freien Phenylkohlensäure brauchte ihr o-Aldehydoderivat keineswegs zu teilen. Es war vielmehr sehr wohl möglich, dass die o-Aldehydophenylkohlensäure (I), aus ihrem Natriumsalz durch Zusatz von stärkeren Säuren freigemacht, nicht in Kohlendioxyd und Salicylaldehyd zerfallen, sondern in die desmotrope Form (II) übergehen :



und sich in letzterer Form isolierbar erweisen würde. Diese desmotrope Atomgruppierung II enthält nämlich

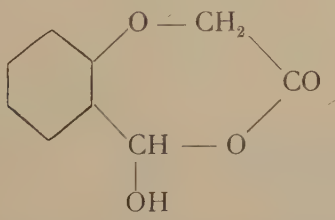
die Seitenketten des Benzolkernes zu einem Ringe vereinigt. Da nun die Beständigkeit ringförmiger Atomkomplexe, auch solcher, welche nicht allein aus Kohlenstoffatomen bestehen, im allgemeinen grösser ist als die der entsprechenden offenen Ketten, so lag die Möglichkeit nahe, dass auch im vorliegenden Falle die o-Aldehydophenylkohlensäure sich als genügend beständig erweisen würde, um einer näheren Untersuchung zugänglich zu sein. Diese Erwägungen liessen die Darstellung des o-Aldehydophenylkohlensäureesters erwünscht erscheinen.

Das nächste Homologe der o-Aldehydophenylkohlensäure ist die o-Aldehydophenoxyessigsäure,



,

welche im Jahre 1884 von A. Rössing[1] entdeckt wurde. Es war sehr wohl denkbar, dass auch dieser Körper in einer tautomeren Form :



reagierte,

zumal da das von Rössing dargestellte Anilinderivat

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **17**, 2990.

der Säure auf eigentümliche Verhältnisse bei derselben hindeutet. Abgesehen von ihrer eventuellen Tautomerisierbarkeit kommt den substituierten Phenoxyessigsäuren noch ein Interesse zu, das zumal in neuester Zeit wachgerufen wurde: von verschiedenen Forschern [1] sind derartige Säuren dargestellt worden, in der Hoffnung, unter ihnen brauchbare Antipyretica zu finden.

Auf Grund der genannten Erwägungen veranlasste mich Herr Professor Dr. Bistrzycki, einerseits den o-Aldehydophenylkohlensäureester zu synthetisieren und näher zu untersuchen, andrerseits die o-Aldehydophenoxyessigsäure mit Hilfe der neuerdings bekannt gewordenen Reagentien auf ihre Tautomerisierbarkeit zu prüfen.

[1] W. P. Bradley u. F. Kniffen, Amer. chem. J. **19**, 70. Curtis C. Howard, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **30**, 545. C. Kym, Journal f. prakt. Chemie (neue Folge) **55**, 113.

Experimenteller Teil.

I. Ueber den o-Aldehydophenylkohlensäureäthylester und seine Derivate.

Synthese des o-Aldehydophenylkohlensäureesters.

Der Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch die Gruppe — $COOC_2H_5$ ist am Phenol selbst auf zweierlei Weise ausgeführt worden. Nach Fatianow[1] lässt man Chlorkohlensäureäthylester auf trockenes Phenolkalium einwirken; Pawlewski[2] gelangt zum Phenylkohlensäureester nach der Friedel-Crafftsschen Reaktion, indem er Phenol in freiem Zustande mit Chlorkohlensäureester und Aluminiumchlorid erhitzt. Diese Vorgänge veranschaulichen die folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5OK + Cl - COOC_2H_5 = KCl + C_6H_5 - O - CO - OC_2H_5$$

$$C_6H_5OH + Cl - COOC_2H_5 = HCl + C_6H_5OCOOC_2H_5.$$

[1] Jahresber. über die Fortschritte der Chemie **1864**, 477.
[2] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **17**, 1205.

Es war zu hoffen, dass der Chlorkohlensäureester sich mit Salicylaldehyd in analoger Weise vereinigen würde.

Zuerst stellte ich fest, dass Salicylaldehyd in freiem Zustande mit Chlorkohlensäureester nicht reagiert. Mischt man äquimolekulare Mengen beider Körper, so tritt keine Erwärmung ein ; erhält man dann das Gemisch eine Stunde lang am Rückflusskühler in mässigem Sieden, so liefert die nachfolgende Destillation keinen konstant siedenden Körper.

Ich ging deshalb zur Darstellung des o-Aldehydophenylkohlensäureesters von der normalen Natriumverbindung des Salicylaldehyds, $C_7H_5O_2Na$, aus und verfuhr dabei folgendermassen :

9,4 g (krustenfreies) metallisches Natrium wurden in so viel absolutem Alkohol gelöst, dass sich beim Erkalten kein Natriumäthylat abschied. Zu der klaren erkalteten Lösung wurden 50 g Salicylaldehyd [1], gelöst im ca. dreissigfachen Volumen absoluten Alkohols, durch einen Tropftrichter langsam hinzugegeben. Die alkalische Lösung muss, während der Salicylaldehyd hinzufliesst, in stetem Schütteln erhalten werden, da sonst leicht das Salz

$$C_7H_5O_2Na + C_7H_6O_2 + {}^1/_2\,H_2O$$

entsteht. Mit dem Zusatz ist besonders anfangs vorsichtig zu verfahren, zum Schluss kann derselbe etwas beschleunigt werden. Die alkalisch-alkoholische Lösung färbt sich gelb und scheidet bald das Natrium-

[1] Von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen.

salz in Form eines gelben Pulvers ab, das allerdings bisweilen, besonders im Anfang, durch Teile der weissen Doppelverbindung

$$C_7H_5O_2Na + C_7H_6O_2 + {}^1/_2\ H_2O$$

verunreinigt ist. Ist aller Salicylaldehyd hinzugegeben und das Gemisch erkaltet, so saugt man das entstandene Salz sofort ab, wäscht mit etwas absolutem Alkohol nach und befreit es durch Zusammendrücken mit einem Pistill während des Absaugens möglichst von dem anhaftenden Alkohol.

Da das normale Natriumsalz des Salicylaldehyds von der Formel $C_7H_5O_2Na$ noch nicht analysiert zu sein scheint — eine genaue Angabe [1] findet sich nur über das Salz $C_7H_5O_2Na + C_7H_6O_2 + {}^1/_2H_2O$ — stellte ich dasselbe in völlig reinem Zustande dar, was leicht auf folgende Weise gelang: Es wurde ebenso, wie oben beschrieben, verfahren, jedoch mit dem Unterschiede, dass eine grössere Menge absoluten Alkohols zur Anwendung kam. Die Ausbeute wird hierbei allerdings wegen der nicht unbeträchtlichen Löslichkeit des Salzes in absolutem Alkohol geringer, letzteres ist aber alsdann völlig rein. Zur Analyse wurde der Körper nach dem Abfiltrieren in noch feuchtem Zustande sogleich in einen auf 100° erwärmten Trockenkasten gebracht, nachdem der anhaftende Alkohol verdampft war, gepulvert und bei 100° bis zur Konstanz getrocknet. Seine Analyse lieferte alsdann die folgenden Zahlen:

[1] Ettling, Annalen d. Chemie **35**, 247.

0,3293 g Substanz gaben nach dem Abrauchen mit reiner Schwefelsäure 0,1616 g Natriumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_5O_2Na$:
15,90 % Na	15,97 % Na.

Das erhaltene Salz besitzt somit die normale Zusammensetzung $C_7H_5O_2Na$. Das normale Salicylaldehyd-Natrium schwärzt sich bald beim Liegen an feuchter Luft.

Zur Darstellung des o-Aldehydophenylkohlensäureesters füllt man das durch Absaugen von der Hauptmenge des Alkohols befreite Salz am besten direkt vom Saugtrichter in einen Kolben und rührt es mit ca. 120 ccm Benzol zu einem dünnen Brei an. Man versieht den Kolben mit einem gut wirkenden Rückflusskühler und trägt durch das Rohr desselben 45 g Chlorkohlensäureäthylester[1] in Portionen so rasch ein, dass die Flüssigkeit in mässig starkes Sieden gerät. Nach jedem Zusatz ist kräftiges Umschütteln des Kolbeninhalts notwendig, weil sonst die Reaktion mit plötzlicher Heftigkeit beginnen und die Masse zum Kühlrohr hinausschleudern kann. Ist aller Chlorkohlensäureester hinzugegeben, so erhält man den Kolbeninhalt noch ungefähr zehn Minuten mit einer kleinen Flamme im Sieden. Alsdann wird nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Chlornatrium abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und im Kochsalzwasserbade das Benzol und ein Teil des überschüssigen Chlorkohlensäureesters abdestilliert.

[1] Von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen.

Das im Kolben zurückbleibende Oel unterwarf ich der Destillation unter vermindertem Druck, wobei zur Erleichterung des Siedens mittelst einer Kapillare Luft eingeleitet wurde. Die Evakuierung wurde vermittelst einer Wasserstrahlluftpumpe bewirkt und der Fraktionierkolben im Schwefelsäurebade erwärmt. Bei einem Druck von 90 mm ging zuerst etwas Benzol, Chlorkohlensäureester und bis ca. 130° Salicylaldehyd über; dann stieg das Thermometer rasch auf ca. 190°. Nun wurde die Vorlage gewechselt, und es destillierte bei 197° und 90 mm Druck ein schwer bewegliches, farbloses Oel als Hauptfraktion über. Die Menge desselben betrug im günstigsten Falle 40 g. Mit Hilfe von Kupferoxyd verbrannt, lieferte der Körper folgende Zahlen:

0,2754 g Substanz gaben
0,6216 g Kohlendioxyd und
0,1369 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$:	
61,55 %	C	61,85 %	C
5,51 »	H	5,15 »	H.

Die Analyse stimmt auf einen Körper, welcher sich vom Salicylaldehyd durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Gruppe — $C_3H_5O_2$ ableitet. Das Oel zeigt Aldehydcharakter; beim Erwärmen scheidet es aus einer ammoniakalischen Silberlösung metallisches Silber aus. Beim Schütteln seiner ätherischen Lösung mit konzentriertem wässrigen Natriumbisulfit bildet es eine weisse Doppelverbindung, welche

aus wenig Wasser in feinen, weissen Nadeln krystallisiert. Auf Grund dieser Eigenschaften und seiner Bildungsweise ergiebt sich für den Körper in Uebereinstimmung mit der Analyse die Konstitution

$$C_6H_4 \begin{cases} O-CO-OC_2H_5 \\ CHO \end{cases}$$

als diejenige des normalen Esters der o-Aldehydophenylkohlensäure, eine Formel, welche durch das später zu besprechende Verhalten des Oeles gegen Phenylhydrazin, Hydrazinsulfat und Semicarbazid vollkommen bestätigt wird.

Der o-Aldehydophenylkohlensäureester bildet ein farbloses, dickflüssiges, stark lichtbrechendes Oel von nicht unangenehmem, schwach aromatischen Geruch. In kaltem Wasser ist er unlöslich, wird jedoch beim Kochen in geringer Menge aufgenommen. Mit Alkohol, Aether, Benzol und andern gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er in jedem Verhältnis mischbar. Er verursacht auf Schleimhäuten heftiges Brennen.

Die alkoholische Lösung des o-Aldehydophenylkohlensäureesters färbt sich, mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, tief rotbraun. Befinden sich in ihm geringe Mengen von Salicylaldehyd, so wird die Färbung durch den violetten Ton, den letzterer giebt, verdeckt. Die Reaktion kann demnach dazu dienen, um den o-Aldehydophenylkohlensäureester auf seine Reinheit zu prüfen.

Wie bereits erwähnt, erhält man den Ester unter den angegebenen Bedingungen zu etwa 50 % der von der Theorie verlangten Ausbeute. Bisweilen konnten jedoch nur 30 % oder noch weniger erhalten werden.

Die Ausbeute ist in erster Linie von der Reinheit und Menge des Salicylaldehyd-Natriums abhängig ; da nämlich in dem Salze $C_7H_5O_2Na + C_7H_6O_2 + {}^1/_2 H_2O$ nur der durch Natrium gesättigte Anteil mit Chlorkohlensäureester reagiert, so wird, wenn von ersterer Doppelverbindung grössere Mengen zugegen sind, die Ausbeute verringert. Ausserdem empfiehlt es sich aber sehr, die Reaktion so heftig wie möglich verlaufen zu lassen. Muss man sie erst durch Erwärmen unterstützen, so wird erfahrungsgemäss die Ausbeute herabgedrückt. Ferner thut man gut, die zur Darstellung des o-Aldehydophenylkohlensäureesters nötigen Operationen schnell nacheinander und möglichst an einem Tage vorzunehmen. Dass die zur Herstellung des Salicylaldehyd-Natriums verwendeten Gefässe absolut trocken sein müssen, bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung.

o-Aldehydophenylkohlensäureesterphenylhydrazon.

Die Gegenwart der freien Aldehydgruppe im o-Aldehydophenylkohlensäureester beweist sein Verhalten gegen Phenylhydrazin.

2 g des Esters werden mit 1,4 g Phenylhydrazin, beide in konzentriert alkoholischer Lösung, versetzt. Nach einmaligem Aufkochen lässt man das Gemisch erkalten und setzt dann so lange vorsichtig Wasser hinzu, bis das anfangs ausfallende Oel eben noch erstarrt. Der so erhaltene Körper (2,4 g) wurde filtriert,

getrocknet und in Benzol gelöst; setzt man zu dieser Lösung Ligroïn bis zur eben beginnenden Trübung, so scheiden sich nach einigem Stehen glänzende, schwach gelb gefärbte Nadeln in sternförmigen Aggregaten aus, welche nach dem Trocknen bei 101-102° [1] schmelzen. Dieselben ergaben, bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, die folgenden analytischen Daten:

I. 0,2306 g Substanz gaben
0,5716 g Kohlendioxyd und
0,1231 g Wasser.

II. 0,2120 g Substanz gaben
19,75 ccm feuchten Stickstoff [2] bei 15,5° und 685,6 mm Druck.

Gefunden:				Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2$:	
I.		II.			
67,61 %	C	—		67,61 %	C
5,94 »	H	—		5,63 »	H
—		9,83 %	N	9,86 »	N.

Die Analyse zeigt, dass das neue Produkt aus je einem Molekül des o-Aldehydophenylkohlensäureesters und des Phenylhydrazins unter Austritt von

[1] Dieser Schmelzpunkt ist, wie alle übrigen der vorliegenden Arbeit, unkorrigiert angegeben; die Bestimmung erfolgte stets im Schmelzpunktskolben.

[2] Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparat [Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **13,** 1880] aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Berlin, Springer 1886) entnommen.

einem Molekül Wasser entstanden ist. Seiner Entstehung und Zusammensetzung zufolge ergiebt sich für den Körper die Formel

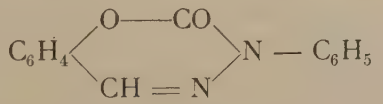
$$C_6H_4\begin{matrix}O - COOC_2H_5\\ CH = N - NH - C_6H_5\end{matrix}.$$

Das o-Aldehydophenylkohlensäureesterphenylhydrazon ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, löst sich aber leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Von verdünnten wässrigen Alkalien wird es selbst beim Aufkochen nicht angegriffen; fügt man aber dem Gemisch Alkohol hinzu, so geht alsbald alles in Lösung. Säuert man nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheidet sich unter Entwicklung von Kohlendioxyd ein Körper aus, der, einmal aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt und das Aussehen (perlmutterglänzende Blättchen) des Salicylaldehydphenylhydrazons,

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\ CH = N - NH - C_6H_5\end{matrix},$$

zeigt.

Versuche, aus dem o-Aldehydophenylkohlensäureester-phenylhydrazon Alkohol abzuspalten, um eventuell zu einem Körper von der Constitution



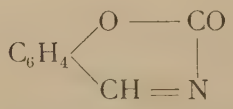
zu gelangen, waren ohne Erfolg.

o-Aldehydophenylkohlensäureester und Ammoniak.

Das noch unbekannte o-Aldehydo-phenylcarbamid,

$$C_6H_4 \begin{matrix} O - CO - NH_2 \\ CHO \end{matrix} ,$$

beanspruchte ein grosses Interesse, weil die Möglichkeit gegeben war, diese Verbindung unter Abspaltung von Wasser in einen Körper von der Formel



umzuwandeln, welcher den Metoxazinring enthält. Es wurde daher die Einwirkung von Ammoniak auf den o-Aldehydophenylkohlensäureester untersucht. Es zeigte sich hierbei jedoch, dass dieselbe nur unvollkommen und unter Bildung verschiedenartiger Produkte verläuft.

5 g des Esters wurden mit 3 ccm konzentrierten wässrigen Ammoniaks übergossen und ca. 3 Stunden bei einer Temperatur von 0° sich selbst überlassen (bei längerer Einwirkung tritt leicht Verharzung ein). Das ziemlich feste Reaktionsprodukt wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst; beim Erkalten schied sich die Hauptmenge in gelben Blättern vom Schmelzpunkt 145-146° aus. Der Körper ist löslich in verdünnter wässriger Kalilauge; er zeigt das Aussehen

und die Löslichkeitsverhältnisse des Hydrosalicylimids [1]

$$\left(C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH\end{matrix}\right)_3N_2.$$

Zur Analyse reichte die erhaltene Menge nicht aus.

Aus dem alkoholischen Filtrat von diesem Produkt wurde beim Verdunsten ein Körper in sehr geringer Quantität gewonnen, der aus Benzol in feinen, weissen Nadeln krystallisierte und bei 242° anscheinend unter Zersetzung schmolz.

Die Reaktion scheint, soweit sie sich verfolgen liess, der Hauptsache nach im Sinne folgender Gleichung verlaufen zu sein :

$$3\,C_6H_4<\begin{matrix}O-COOC_2H_5\\CHO\end{matrix} + 8\,NH_3 + 3\,H_2O =$$

$$\left(C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH\end{matrix}\right)_3N_2 + 3\,(NH_4)_2CO_3 + 3\,C_2H_5OH.$$

Verseifung des o-Aldehydophenylkohlensäureesters.

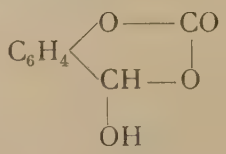
Bekanntlich ist die Phenylkohlensäure in freier Form nicht existenzfähig; sie zerfällt, aus ihren Derivaten in Freiheit gesetzt, in Phenol und Kohlendioxyd. Diese Unbeständigkeit äussert sich auch in ihren Salzen in so hohem Grade, dass dieselben, z. B.

[1] Ettling, Annalen der Chemie **35,** 261; Paal, Senninger, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **27,** 1801. Vgl. Herzfeld, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **10,** 1271.

das Natriumsalz, schon durch Wasser sofort zu Phenol und kohlensaurem Alkali umgesetzt werden [1], wie folgende Gleichung zeigt :

$$C_6H_5OCOONa + H_2O = C_6H_5OH + NaHCO_3.$$

Bei der Verseifung des o-Aldehydophenylkohlensäureesters konnte jedoch vermöge des Einflusses der in o-Stellung befindlichen Aldehydogruppe ein Natriumsalz entstehen, welches, mit verdünnten Mineralsäuren behandelt, möglicherweise die o-Aldehydophenylkohlensäure in der desmotropen Form



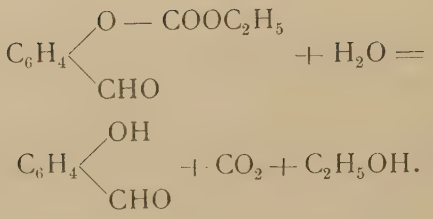
liefern konnte.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich die Verseifung des o-Aldehydophenylkohlensäureesters eingehend untersucht. Die Versuche haben das Resultat geliefert, dass die freie o-Aldehydophenylkohlensäure weder in der normalen noch in der Pseudoform beständig ist. Ihre Derivate zeigen, abgesehen von den Reaktionen der Aldehydogruppe, eine weitgehende Analogie mit denen der Phenylkohlensäure; es scheint somit der Einfluss der Aldehydgruppe auf die in o-Stellung befindliche Gruppe—O—COOR von sehr untergeordneter Bedeutung zu sein.

Die Verseifung des o-Aldehydophenylkohlen-

[1] R. Schmitt, Journal f. prakt Chem. [2] **31**, 405; vgl. Hentschel, Journal f. prakt. Chem. [2] **27**, 41.

säureesters kann entsprechend der Abwesenheit oder der Gegenwart von Wasser nach zwei Richtungen verlaufen; sie führt entweder zur Alkaliverbindung des Salicylaldehyds oder zum o-Aldehydophenylcarbonat. Reine wässrige Kalilauge wirkt auf den Ester besonders in der Kälte sehr allmählich ein; lässt man das Oel mit einem Ueberschuss von verdünnter Kalilauge zehn Tage stehen und schüttelt öfters um, so ist die Verseifung nach dieser Zeit noch nicht völlig beendet: das Oel ist noch nicht vollständig in Lösung gegangen. Sehr rasch dagegen verläuft die Verseifung bei Gegenwart von Alkohol. Man setzt dem Gemenge von Ester und wässriger Kalilauge soviel Alkohol hinzu, bis eine klare Lösung entstanden ist; alsdann ist die Verseifung bereits beendet. Säuert man die Flüssigkeit unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheidet sich ein gelbes Oel vom Geruch des Salicylaldehyds unter starker Kohlendioxydentwicklung aus. Dasselbe wird nach dem Ausäthern und Verdampfen des Aethers auch bei längerem Stehen nicht fest; in wenig Alkohol gelöst und mit etwas Phenylhydrazin versetzt, liefert es einen in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisierenden, bei 143° schmelzenden Körper; dieser zeigt also die Eigenschaften des Salicylaldehyd-Phenylhydrazons. Das aus o-Aldehydophenylkohlensäureester durch wässrig-alkoholisches Alkali erhaltene Verseifungsprodukt besteht demnach aus Salicylaldehyd. Seine Bildung veranschaulicht die folgende Gleichung :



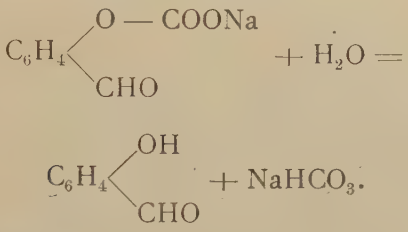
Ein anderes Resultat lieferte die Verseifung des Esters bei Ausschluss von Wasser. 0,8 g Natriumhydroxyd wurden in absolutem Alkohol gelöst; die Lösung liess man unter Eiskühlung zu 3 g o-Aldehydophenylkohlensäureester hinzutropfen. Es schied sich ein unansehnlich aussehendes Salz ab, welches bald abfiltriert, mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Bei der Analyse lieferte es folgende Zahlen:

0,2692 g Substanz gaben nach dem Abrauchen mit reiner Schwefelsäure
0,1343 g Natriumsulfat.

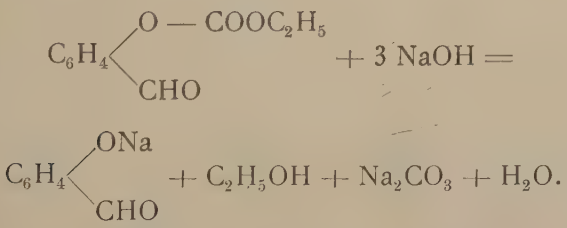
Gefunden:	Berechnet für $C_8H_5O_4Na$:
15,99 % Na	12,23 % Na.

Ein von einer zweiten Darstellung herrührendes Salz enthielt noch mehr Natrium. Der erheblich zu hoch gefundene Natriumgehalt deutet darauf hin, dass sich in dem Salze freies Alkalicarbonat als Verunreinigung befindet. Dass in dem Produkte das gesuchte Natriumsalz der o-Aldehydophenylkohlensäure enthalten ist, geht mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem Verhalten des Körpers gegen Wasser hervor. Uebergiesst man das trockene Gemisch mit etwas Wasser, so

wird es unter Abscheidung von nach Salicylaldehyd riechenden Oeltröpfchen zersetzt. Sehr wahrscheinlich ist es also o-aldehydophenylkohlensaures Natrium, welches mit Wasser reagiert hat, ein Vorgang, den folgende Gleichung versinnbildlicht :



Die Erfolglosigkeit der Versuche, das erhoffte Natriumsalz in reinem Zustande zu erhalten, ist offenbar auf den Umstand zurückzuführen, dass selbst bei Ausschluss von Wasser ein Teil des Kohlendioxyds aus dem o-Aldehydophenylkohlensäureester vermittelst des alkoholischen Natrons abgespalten wird, und dass sich infolgedessen Salicylaldehyd-Natrium und Natriumcarbonat bildet, wie folgende Gleichung zeigt :



Bei Anwendung von Natriumalkoholat als verseifendem Agens konnte ebenfalls kein reines Produkt erhalten werden.

Salicylaldoximkohlensäureäthylester.

Der o-Aldoximphenylkohlensäureester von der Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}O - COOC_2H_5\\ CH = NOH\end{matrix}$$

konnte in festem Zustande durch Einwirkung von Hydroxylamin auf o-Aldehydophenylkohlensäureester nur in Spuren erhalten werden. Jedoch gelang es mir, eine der ersteren isomere Verbindung rein darzustellen. Ich ging dazu vom Salicylaldoxim

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\ CH = NOH\end{matrix}$$

aus, welches ich nach der Vorschrift von Lach [1] aus Salicylaldehyd und Hydroxylaminchlorhydrat gewann, und liess auf dieses Oxim Chlorkohlensäureäthylester einwirken.

4,5 g Salicylaldoxim wurden, in wenig Alkohol gelöst, mit 4 g Chlorkohlensäureester versetzt. Die vorher neutrale Flüssigkeit erwärmt sich schwach und zeigt nun stark saure Reaktion. Sie wird zur Vollendung der Einwirkung bis zum einmaligen schwachen Aufkochen erwärmt; beim Erkalten scheiden sich alsdann aus der Lösung farblose, glänzende Prismen aus. Nach zwölf Stunden ist die Krystallisation gewöhnlich beendet. Sodann findet nach Zusatz von etwas Wasser noch eine weitere Ausscheidung von Krystallen statt. Das Produkt (3 g) wurde

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **16**, 1782.

einmal aus Alkohol umkrystallisiert; es schmolz alsdann bei 69 $^1/_2{}^0$ und lieferte nach dem Trocknen im Vakuum die folgenden analytischen Daten :

0,2386 g Substanz gaben
0,5021 g Kohlendioxyd und
0,1160 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N$:	
57,39 %	C	57,42 %	C
5,40 »	H	5,26 »	H.

Die Analyse zeigt, dass der Körper aus Salicylaldoxim durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Gruppe — $C_3H_5O_2$ entstanden ist. Er löst sich leicht in kalter verdünnter Kalilauge, wird jedoch durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure aus dieser Lösung nicht unverändert abgeschieden. Es entsteht hierbei ein Oel, welches sich ziemlich leicht in Wasser löst.

Die Bildungsweise des Körpers und sein Verhalten gegen verdünnte Kalilauge lassen eine sichere Entscheidung über seine Konstitution nicht zu. Mit Rücksicht darauf, dass, wie beim Salicylaldehyd selbst festgestellt wurde (siehe Seite 20), das freie Phenolhydroxyl mit Chlorkohlensäureester nicht reagiert, wird jedoch für das erhaltene Produkt die Formel

$$C_6H_4{<}^{OH}_{CH=NO-COOC_2H_5}$$

sehr wahrscheinlich.

Der Salicylaldoximkohlensäureester löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Aceton

und Chloroform, schwer dagegen in Ligroïn; in Wasser ist er unlöslich. Aus Alkohol krystallisiert er in klaren, glänzenden Prismen.

Erhitzt man den Körper wenige Grade über seinen Schmelzpunkt, so beginnt eine lebhafte Gasentwicklung. Im Kapillarröhrchen bleibt ein Oel zurück, das beim Abkühlen nicht wieder erstarrt und einen eigentümlichen, an Nitrobenzol erinnernden Geruch zeigt. Derselbe Geruch tritt auch beim Auflösen des Salicylaldoximkohlensäureesters in Kalilauge auf. Selbst in alkoholischer Lösung findet beim Kochen eine Zersetzung des Salicylaldoximkohlensäuresters unter Bildung des charakteristisch riechenden Oeles statt; aus diesem Grunde darf man bei der Herstellung der ersteren die ihn enthaltende Lösung nicht zu stark kochen. Da das Zersetzungsprodukt in krystallisiertem Zustande nicht erhalten werden konnte, musste auf seine nähere Untersuchung verzichtet werden.

Bis-o-Aldehydophenylkohlensäureester-semicarbazon.

Eine weitere Bestätigung der Aldehydnatur des o-Aldehydophenylkohlensäureesters lieferte sein Verhalten gegen Semicarbazid. 3 g des Aldehydoesters wurden mit 1,5 g Semicarbazidchlorhydrat, gelöst in ca. 100 ccm Wasser, so lange geschüttelt, bis die ölige Masse, die in der sich trübenden Flüssigkeit herumschwamm, zu erstarren begann. Alsdann blieb das Reaktionsgemisch zwölf Stunden bei Zimmer-

temperatur stehen. Nach dieser Zeit war das ausgeschiedene Produkt völlig fest, so dass es filtriert und getrocknet werden konnte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte es einen ganz unscharfen Schmelzpunkt. Es war zu vermuten, dass das bei der Reaktion frei werdende Semicarbazid auf einen Teil des Esters verseifend und Kohlendioxyd abspaltend gewirkt hatte. Deshalb wurde das bei einem zweiten Versuch erhaltene Rohprodukt völlig getrocknet, hierauf sehr fein gepulvert und einige Zeit mit einem Ueberschuss von ca. 3-prozentiger Natronlauge geschüttelt. Ein Teil des Pulvers ging hierbei mit tiefgelber Farbe in Lösung. Die von der Natronlauge nicht aufgenommene Menge schmolz nun nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol scharf bei 111° und lieferte nach dem Trocknen im Vakuum die folgenden analytischen Daten :

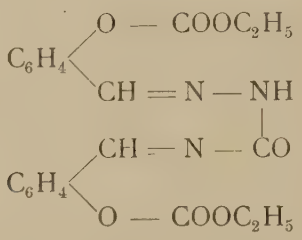
I. 0,2714 g Substanz gaben
0,5836 g Kohlendioxyd und
0,1316 g Wasser.

II. 0,1602 g Substanz gaben 15,0 ccm feuchten Stickstoff bei 11,5° und 706 mm Druck.

Gefunden [1]:				Berechnet für $C_{21}H_{21}O_7N_3$:	
I.		II.			
58,65 %	C	—		59,02 %	C
5,39 »	H	—		4,87 »	H
—		10,37	N	9,84 »	N.

[1] Der Umstand, dass die gefundenen Werte von den berechneten Zahlen stärker als zulässig differieren, scheint darauf hinzudeuten, dass in dem Produkt geringe Mengen eines andern

Die Analyse zeigt, dass zwei Moleküle des o-Aldehydophenylkohlensäureesters sich mit einem Molekül Semicarbazid unter Austritt von zwei Molekülen Wasser vereinigt haben. Demgemäss kann man für das entstandene Produkt die Formel



annehmen, eine Formel, die jedoch immerhin auffallend erscheint, da Semicarbazid gewöhnlich nur mit einem Molekül eines Aldehyds reagiert.

Das Bis-o-Aldehydophenylkohlensäureester-semicarbazon ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und krystallisiert aus diesem Mittel in charakteristischen, kugelförmigen Aggregaten feiner Nadeln. Es ist leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn. Von verdünnten Alkalien wird es, wie bereits erwähnt, nicht aufgenommen.

Der in die verdünnte Natronlauge übergegangene Anteil des Rohproduktes wurde, nachdem er mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt war, mehrfach mit Alkohol ausgekocht; es blieb sodann ein schwer

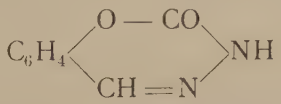
Körpers, vielleicht der aus einem Molekül o-Aldehydoester und einem Molekül Semicarbazid entstehenden Verbindung $C_{11}H_{13}O_4N_3$ (Ber. 52,6 % C, 5,2 % H, 16,7 % N), als Verunreinigung enthalten waren.

löslicher Körper zurück, der, aus Eisessig umkrystallisiert, das Aussehen und (ziemlich scharf) den Schmelzpunkt des Oxybenzalazins (siehe Seite 45) zeigte. Man kann annehmen, dass sich im Reaktionsgemisch auch vorübergehend freies Hydrazinhydrat fand, dass also eine partielle Zersetzung des Semicarbazids unter dem Einfluss der frei werdenden Salzsäure stattgefunden hatte.

Fügt man zu der Lösung des o-Aldehydophenylkohlensäureesters in ziemlich viel Alkohol die konzentrierte wässrige Lösung des Semicarbazidchlorhydrates, so wird anscheinend der in verdünnten Alkalien lösliche Anteil des entstehenden Produktes noch grösser als bei Abwesenheit von Alkohol.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf o-Aldehydophenylkohlensäureester.

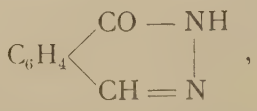
Besonderes Interesse versprach das Studium der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den o-Aldehydophenylkohlensäureester, weil die Hoffnung, auf diese Weise zu einem Körper von der Formel



zu gelangen, nicht unbegründet erschien. Liebermann und Bistrzycki [1] sowie Gabriel und Neumann [2] haben bekanntlich, indem sie Phtalalde-

[1] Ber. d. Deustch. chem. Ges. **26**, 535.
[2] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **26**, 525.

hydsäure und Hydrazinhydrat zur Reaktion brachten, das Phtalazon,



entdeckt. Obwohl nun nicht die freie o-Aldehydophenylkohlensäure, sondern nur ihr Ester zur Verfügung stand, war doch zu erwarten, dass Hydrazinhydrat auch auf diesen in analoger Weise einwirken würde; wie die Leichtigkeit, mit der aus Säureestern die Säurehydrazide entstehen, beweist, ist das Hydrazinhydrat in hervorragender Weise zur Abspaltung von Alkohol befähigt.

o-Aldehydophenylkohlensäureester wird mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols vermischt. Zu dieser konzentrierten Lösung fügt man tropfenweise fünfzigprocentiges wässriges Hydrazinhydrat [1]. Die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Farbe an und erwärmt sich stark; sie wird zur Vollendung der Reaktion einmal aufgekocht. Beim Erkalten scheiden sich aus ihr glänzende, weisse Blätter ab. Dieselben werden filtriert, mit verdünntem Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Ihr Gewicht beträgt ca. 20 % des angewendeten o-Aldehydoesters. Der so erhaltene Körper schmolz bei 96°; er lieferte, bei 75° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1804 g Substanz gaben
0,4099 g Kohlendioxyd und
0,0998 g Wasser.

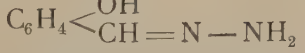
[1] Von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen.

II. 0,2440 g Substanz gaben 46,5 ccm feuchten Stickstoff bei 16,2° und 718,5 mm Druck.

Gefunden :				Berechnet für $C_7H_8ON_2$:	
I.		II.			
61,97 %	C	—		61,76 %	C
6,15 »	H	—		5,89 »	H
—		21,01 %	N	20,59 »	N.

Die Analyse zeigt, dass der erwartete ringförmige Körper, dem die Bruttoformel $C_8H_6O_2N_2$ zukommen müsste, nicht entstanden ist. Das erhaltene Produkt löst sich in kalter, verdünnter Kalilauge mit spielender Leichtigkeit zu einer orangegelben Flüssigkeit. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt oder mit sauren Agentien behandelt, giebt es Oxybenzalazin,

Versuche, welche auf Seite 49 ausführlicher beschrieben werden sollen. Diese Eigenschaften machen die Anwesenheit eines Phenolhydroxyls und einer Gruppe $=N-NH_2$ sehr wahrscheinlich, sodass sich in Uebereinstimmung mit der Analyse für den Körper die Formel



ergiebt, eine Verbindung die bisher noch nicht dargestellt wurde. Sie möge der Kürze wegen als « Salicylhydrazon » bezeichnet werden. Es gelang später, dieselbe Verbindung direkt aus Salicylaldehyd und Hydrazinhydrat darzustellen (S. 46).

Das Salicylhydrazon löst sich leicht in Aether und Benzol, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol; in Ligroïn ist es unlöslich. Siedender Eisessig nimmt es unter Umwandlung in Oxybenzalazin auf, das sich beim Erkalten der Lösung in hellgelben Nadeln abscheidet. Die Krystalle des Salicylhydrazons bestehen aus charakteristischen, farblosen, rhombischen Tafeln.

Die Entstehung des Salicylhydrazons aus o-Aldehydophenylkohlensäureester ist offenbar dadurch zu erklären, dass Hydrazinhydrat auf den Ester zugleich total verseifend und Hydrazon bildend gewirkt hat, ein Vorgang, den folgende Gleichung darstellt:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}O-COOC_2H_5\\CHO\end{matrix} + 2\,(N_2H_4\,.\,H_2O) =$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}OH\\CH=N-NH_2\end{matrix} + C_2H_5OH + N_2H_4\,.\,CO_3H_2 + H_2O.$$

Dass diese Gleichung nur einen Teil der Reaktion veranschaulicht, geht schon daraus hervor, dass das Salicylhydrazon dabei, wie bereits mitgeteilt, in sehr unbefriedigender Ausbeute entsteht. Aus den Mutterlaugen, welche in Alkohol sehr leicht lösliche Produkte enthielten, konnte jedoch ein einheitlicher Körper in irgendwie erheblicher Menge nicht isoliert werden. In hohem Grade merkwürdig erscheint der Umstand, dass sich bei der Reaktion nicht Oxybenzalazin, das in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich ist, gebildet hat. Da ein Teil des Hydrazinhydrats zur Verseifung des o-Aldehydophenylkohlensäureesters verbraucht wird, sollte man erwarten, dass sich beim

Beginn der Reaktion zwei Moleküle des total verseiften o-Aldehydophenylkohlensäureesters, also des Salicylaldehyds, mit einem Molekül des übrig bleibenden Hydrazinhydrats vereinigen und so Oxybenzalazin, wenn auch nur in geringer Menge, bilden würden. Diese Vermutung findet jedoch, wie eben gezeigt, keine Bestätigung.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass wässriges Alkali auf den o-Aldehydophenylkohlensäureester nur sehr allmählich verseifend wirkt, liess ich wässriges Hydrazinhydrat bei Abwesenheit von Alkohol auf den Ester einwirken. Aber auch hierbei entstand hauptsächlich Salicylhydrazon; Hydrazinhydrat zeigt hier also stärkere Basicität als wässrige Kalilauge (vgl. Seite 31).

Da unter den angegebenen Bedingungen Hydrazinhydrat die Gruppe — $COOC_2H_5$ abspaltet, so war der Gedanke naheliegend, letztere durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Salicylhydrazon wieder anzufügen, um so doch zu dem erhofften Produkte mit ringförmiger Atomverkettung gelangen zu können. Ich brachte daher Salicylhydrazon unter verschiedenen Bedingungen mit Chlorkohlensäureester zur Reaktion. Anfangs stellte ich das Natriumsalz des Salicylhydrazons dar, indem ich letzteres mit absolutem Alkohol, der die berechnete Menge metallischen Natriums gelöst enthielt, versetzte und das Salz mit viel Aether ausfällte; auf die in alkoholischer Suspension befindliche trockene Natriumverbindung liess ich dann Chlorkohlensäureester einwirken. Später übergoss ich Salicylhydrazon mit absolutem Alkohol,

der die berechnete Menge Natrium enthielt, und liess zu der entstandenen Lösung Chlorkohlensäureester hinzufliessen. In beiden Fällen verlief die Reaktion sehr heftig ; es schieden sich Chlornatrium und Oxybenzalazin aus. Im Filtrate befand sich ein in Alkohol sehr leicht lösliches Produkt, welches selbst nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Chloroform-Ligroïn in scharf schmelzendem Zustande nicht erhalten werden konnte und daher auch bei der Analyse keine befriedigenden Zahlen lieferte.

Auch bei Abwesenheit von Alkali wirkt Chlorkohlensäureester auf eine alkoholische Lösung von Salicylhydrazon sehr energisch ein. In dem Reaktionsgemisch befand sich ausser Oxybenzalazin auch ein sehr leicht löslicher Körper, der durch Krystallisation aus Benzol in glänzenden, farblosen, sublimationsfähigen Nadeln erhalten wurde. Der Schmelzpunkt war aber unscharf (die Hauptmenge schmolz bei 104-105°) ; dementsprechend waren die Analysenresultate unbefriedigend. Wegen Mangels an dem kostspieligen Material musste auf die Reindarstellung und nähere Untersuchung des Körpers verzichtet werden.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Salicylaldehyd.

A. Oxybenzalazin.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Salicylaldehyd kann je nach den Bedingungen, unter welchen

man sie vor sich gehen lässt, verschiedene Resultate liefern. Giebt man die berechnete Menge Hydrazinhydrat (50-prozentige Lösung), vermischt mit wenig absolutem Alkohol, zu einer konzentriert-alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd, so erstarrt die ganze Masse sofort unter starker Erwärmung zu einer festen Substanz, welche aus einer grossen Menge absoluten Alkohols in langen, hellgelben Nadeln krystallisiert und bei 213° schmilzt. Der Körper löst sich schwer in siedendem Alkohol, leicht in Benzol, so gut wie gar nicht in Aether. Kalte verdünnte Kalilauge nimmt ihn sehr leicht mit goldgelber Farbe auf. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, lieferte er bei der Analyse folgende Zahlen :

0,1452 g Substanz gaben 15,5 ccm feuchten Stickstoff bei 17,2° und 711 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_2$:
11,62 % N	11,66 % N.

Dieser Analyse zufolge hat der Körper die Zusammensetzung des zuerst von Curtius und Jay [1] dargestellten Oxybenzalazins. Die genannten Forscher fanden jedoch den Schmelzpunkt des Körpers ein wenig tiefer, nämlich bei 205°, und gaben an, dass er in silberglänzenden Blättchen aus Alkohol krystallisiert. Um ganz sicher zu sein, wiederholte ich daher den Versuch in der von Curtius und Jay beschriebenen Weise, indem ich wässriges Hydrazinsulfat auf Salicylaldehyd einwirken liess ; das erhaltene

[1] Journal f. prakt. Chemie [2] **39**, 48.

Produkt zeigte gleichfalls den Schmelzpunkt 213° und krystallisierte, wie das oben beschriebene, aus Alkohol in Nadeln.

Es ist somit kein Zweifel, dass der aus Salicylaldehyd und Hydrazinhydrat unter den angegebenen Bedingungen erhaltene Körper aus Oxybenzalazin von der Formel

besteht.

Fügt man Hydrazinhydrat in weniger raschem Tempo zu einer nicht zu konzentrierten Lösung von Salicylaldehyd in absolutem Alkohol, so scheidet sich ein Gemenge von Oxybenzalazin und Salicylhydrazon aus.

B. Salicylhydrazon.

Da das Salicylhydrazon als ziemlich beständiger Vertreter der aromatischen Monoaldehydhydrazone ein gewisses Interesse zu beanspruchen schien, so stellte ich dasselbe aus Salicylaldehyd selbst in grösserer Menge dar.

Fast völlig reines Salicylhydrazon kann man aus Salicylaldehyd leicht auf folgende Weise in befriedigender Ausbeute gewinnen: Zu einer Mischung von Hydrazinhydrat (50-prozentige Lösung) mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols lässt man aus einem Tropftrichter die berechnete Menge Salicylaldehyd, gelöst in seinem zwanzigfachen Gewicht absoluten Alkohols, langsam zufliessen; das die Base

enthaltende Gefäss schüttelt man während der Operation gut um. Bei dieser Anordnung des Versuches findet der Salicylaldehyd immer einen Ueberschuss von Hydrazinhydrat vor ; die Entstehung von Oxybenzalazin wird so fast ganz ausgeschlossen. Die Flüssigkeit erwärmt sich und bleibt gewöhnlich klar, bis aller Salicylaldehyd hinzugegeben ist. Erst beim Erkalten scheidet sich dann das Salicylhydrazon in glänzenden, weissen Blättern ab. Man destilliert den grössten Teil des Alkohols ab und trocknet das nach dem Erkalten vollständig abgeschiedene Produkt auf Porzellan. Der Körper zeigte den Schmelzpunkt 96-97° und lieferte, einmal aus Alkohol umkrystallisiert, bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,2598 g Substanz gaben
0,5924 g Kohlendioxyd und
0,1392 g Wasser.

II. 0,3271 g Substanz gaben
0,7463 g Kohlendioxyd und
0,1832 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_7H_8ON_2$:
I.	II.	
62,19 % C	62,22 % C	61,76 % C
5,96 » H	6,22 » H	5,89 » H.

Der Körper hatte also die Zusammensetzung des Salicylhydrazons und erwies sich als völlig identisch mit der Seite 41-42 beschriebenen Verbindung. Der Umstand, dass der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch gefunden wurde, erklärt sich dadurch, dass in dem auf die beschriebene Weise hergestellten Körper noch

eine geringe Menge von Oxybenzalazin (Ber. 70 % C) enthalten ist. In der That kann man bei der Betrachtung der Substanz unter dem Mikroskop neben den weissen Krystallen des Salicylhydrazons hier und da vereinzelte gelbe Nadeln von Oxybenzalazin wahrnehmen.

Das Salicylhydrazon ist beständiger als das von Curtius und Pflug aus Benzaldehyd und Hydrazinhydrat erhaltene Benzalhydrazon [1] von der Formel

$$C_6H_5 — CH = N — NH_2.$$

Beim Aufbewahren an der Luft zersetzt es sich nur langsam, während sich das Benzhydrazon schon nach ziemlich kurzer Zeit an der Luft in Benzalazin,

$$C_6H_5 — CH = N — N = CH — C_6H_5,$$

umwandelt. Der Grund für die grössere Beständigkeit des Salicylhydrazons gegenüber dem Benzalhydrazon ist sehr wahrscheinlich in dem Umstande zu erblicken, dass letzteres eine Flüssigkeit [2] (vom Siedepunkt 140° bei 14 mm Druck), ersteres dagegen ein fester Körper ist.

Jedoch besitzt auch das Salicylhydrazon grosse Neigung, unter Abspaltung von Hydrazin in das zugehörige Aldazin überzugehen. Die Umwandlung von Salicylhydrazon in Oxybenzalazin findet hauptsächlich unter zwei Bedingungen statt.

a) Erhitzen über den Schmelzpunkt. Trockenes Salicylhydrazon, welches sich in einem

[1] Journal f. prakt. Chemie **44**, 537, auch 179.
[2] Schmelzpunkt 16°.

Reagiercylinder befindet, erhitzt man im Schwefelsäurebade auf 200° und erhält die Temperatur ungefähr eine Stunde auf dieser Höhe; sodann ist fast alles Salicylhydrazon in Oxybenzalazin umgewandelt. Dasselbe zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 213°. Das Entweichen einer gasförmigen Base während der Reaktion wurde durch die Bläuung eines in das Reagensglas hineingehängten roten Lackmusstreifens festgestellt. Sehr wahrscheinlich zerfällt, wie schon Curtius [1] bei der Umwandlung der Säuremonohydrazide in die sekundären Säurehydrazide vermutete, das abgespaltene Hydrazin bei der hohen Temperatur im Sinne folgender Gleichung:

$$3\ N_2H_4 = 4\ NH_3 + N_2.$$

b) Einwirkung von Säuren. Fügt man zu einer heissen alkoholischen Lösung von Salicylhydrazon etwas Salzsäure, so scheidet sich sofort das Oxybenzalazin in den ihm eigentümlichen langen, hellgelben Nadeln ab; nach dem Trocknen schmelzen sie bei 213°. Wie Salzsäure wirken auch die andern Mineralsäuren und selbst verdünnte organische Säuren, z. B. Essigsäure.

Verbindungen des Salicylhydrazons mit Aldehyden und Ketonen.

Das Salicylhydrazon ist gleichzeitig Hydrazon und Hydrazin; als letzteres zeigt es wie seine Ver-

[1] Journal f. prakt. Chemie **50**, 275.

wandten die Eigenschaft, sich mit Aldehyden und Ketonen zu gut krystallisierenden Verbindungen zu vereinigen. Leider ist seine Brauchbarkeit als Reagens auf diese Körperklassen eine sehr begrenzte, einerseits wegen seiner grossen Empfindlichkeit gegen saure Substanzen, andererseits wegen der Unvollständigkeit der Reaktion. Dazu kommt, dass die entstehenden Produkte sich in den Löslichkeitsverhältnissen nur sehr wenig vom Salicylhydrazon unterscheiden, so dass ihre Trennung oft Schwierigkeiten bietet. Daher konnte ich die Produkte mit Benzaldehyd und Acetophenon nicht in reinem Zustande erhalten. Beim Stehenlassen der vereinigten Lösungen von Salicylhydrazon mit der äquimolekularen Menge des Aldehyds oder Ketons in der Kälte schied sich mit dem Kondensationsprodukt zugleich unverändertes Salicylhydrazon ab; operiert man in der Wärme, so erhält man ausserdem noch Oxybenzalazin als Verunreinigung. Die Entstehung von Oxybenzalazin ist vielleicht durch Oxydation des Aldehyds zur Säure und deren Wirkung auf Salicylhydrazon bedingt.

o-Oxybenzal-o-Aldehydophenylkohlensäureesterhydrazon.

2 g Salicylhydrazon werden in etwas mehr absolutem Alkohol gelöst, als zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nötig ist, und mit 2,24 g o-Aldehydophenylkohlensäureester versetzt. Das Gemisch lässt man nur eine halbe Stunde stehen; es ist dies

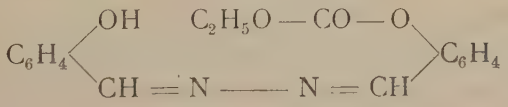
besonders zu beachten, weil sich bei längerem Stehenlassen unverändertes Salicylhydrazon ausscheidet. Nach dieser Zeit wurden die entstandenen Krystalle (1,6 g) abfiltriert. Sie schmolzen, einmal aus Alkohol umkrystallisiert, bei 114-115° und lieferten bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,2902 g Substanz gaben
0,6957 g Kohlendioxyd und
0,1372 g Wasser.

II. 0,2037 g Substanz gaben 16,28 ccm feuchten Stickstoff bei 13,3° und 720,7 mm Druck.

Gefunden :				Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4N_2$:	
I.		II.			
65,38 %	C	—		65,38 %	C
5,31 »	H	—		5,13 »	H
—		8,97 %	N	8,97 »	N.

Bildungsweise und Analyse deuten darauf hin, dass dem Körper die Formel



zukommt.

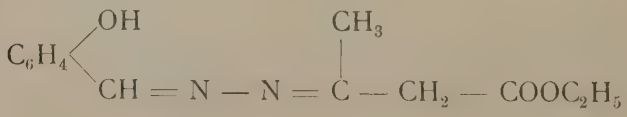
Das o-Oxybenzal-o-Aldehydophenylkohlensäureesterhydrazon löst sich leicht in verdünnter Kalilauge ; aus dieser Lösung fällt jedoch durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Oxybenzalazin aus. Dieses Verhalten bestätigt die beim o-Aldehydophenylkohlensäureester selbst beschriebene Beobachtung (Seite 31), dass die am Benzolkern haftende Gruppe

— O — $COOC_2H_5$ leicht verseift wird, wenn sich der sie enthaltende Körper in Lösung befindet.

Aus warmem Alkohol krystallisiert das o-Oxybenzal - o - Aldehydophenylkohlensäureesterhydrazon beim Erkalten in schwach hellgelb gefärbten, atlasglänzenden, feinen Nadeln. Es löst sich ziemlich leicht in Aether und Eisessig, sehr leicht in Benzol, schwer in Ligroïn.

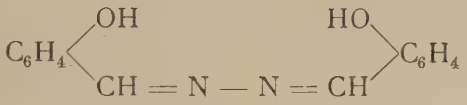
Fügt man zu der kalt gesättigten Lösung von o - Oxybenzal - o - Aldehydophenylkohlensäureesterhydrazon in Alkohol einige Tropfen Salzsäure, so beginnt alsbald eine Abscheidung von Krystallblättchen, welche nach dem Trocknen bei 213° schmelzen. Sie bestehen vermutlich aus Oxybenzalazin.

Als Vertreter der Kondensationsprodukte des Salicylhydrazons mit Ketonen habe ich den mit Acetessigester entstehenden Körper in reinem Zustande erhalten. Er ist, auf dieselbe Weise wie das eben beschriebene Produkt hergestellt, stets mit Salicylhydrazon verunreinigt. Es gelingt erst nach mehrfacher fraktionierter Krystallisation aus Alkohol, ihn frei von dieser Beimengung zu erhalten. Er bildet dann fast farblose, lange, seidenglänzende, feine Nadeln, welche bei 113-114° schmelzen. Wahrscheinlich kommt ihm die Formel

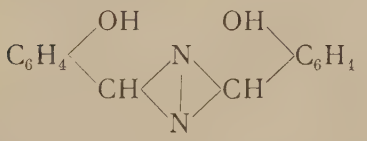


zu, weil er in verdünnten Alkalien löslich ist. Für die Analyse reichte die schliesslich erhaltene Menge leider nicht aus.

Fügt man zu der alkoholischen Lösung von Salicylhydrazon Salicylaldehyd, so entsteht nach einiger Zeit, wie zu erwarten ist, Oxybenzalazin. Diese Reaktion kann als ein Beitrag zur Frage nach der Constitution des Oxybenzalazins aufgefasst werden. Curtius schwankt für diesen Körper zwischen den Formeln

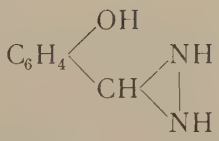


und



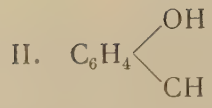
,

obwohl er sich in letzter Zeit gewöhnlich der ersteren bedient [1]. Die angeführte Reaktion dürfte vielleicht auch zu Gunsten der ersten Formel sprechen. Für das Salicylhydrazon erscheint nämlich die Konfiguration

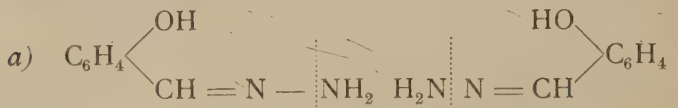
I. 

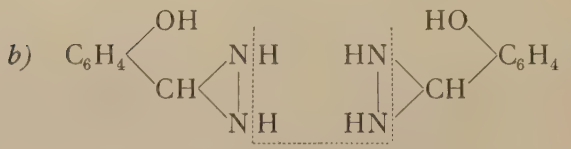
gezwungener als die folgende

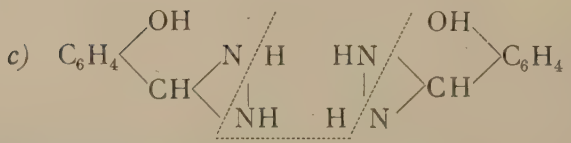
[1] Journal f. prakt. Chemie **39**, 48.
Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **29**, 773.

II. 

da die Leichtigkeit, mit der vermittelst saurer Agentien aus Salicylhydrazon Oxybenzalazin entseht, die Formulierung *a* dieses Vorganges wahrscheinlicher macht als *b* oder *c* :

a) 

b) 

c) 

Kommt aber dem Salicylhydrazon die Formel II zu, so ist für Oxybenzalazin, da es aus Salicylhydrazon und Salicylaldehyd entsteht, eine andere als die vorher bevorzugte nicht wohl anzunehmen.

Bis-o-Aldehydophenylkohlensäureesterhydrazon.

Ganz anders als das Hydrazinhydrat wirkt das Hydrazinsulfat in wässriger Lösung auf den o-Aldehydophenylkohlensäureester, nämlich ebenso wie auf

andere Aldehyde. Es findet keine Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd bei der Reaktion statt. Zur Darstellung des Bis-o-Aldehydophenylkohlensäureester-hydrazons verfährt man nach der von Curtius (siehe Seite 45) angegebenen allgemeinen Methode, und zwar wie folgt :

2,25 g Hydrazinsulfat werden in der nötigen Menge Wasser gelöst. Zu der kalten Lösung giebt man 3 g o-Aldehydophenylkohlensäureester und schüttelt das Ganze einige Zeit tüchtig durch. Die Flüssigkeit trübt sich und scheidet eine hellgelbe zähe Masse aus, welche nach mehrstündigem Stehen erhärtet. Sie wird teils mechanisch, teils durch Aufnehmen mit Aether aus dem Gefässe entfernt; der Verdunstungsrückstand des Aethers wird mit der Hauptmenge vereinigt und getrocknet. Es wurden so 2 g erhalten. Das Produkt schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 109-110° und lieferte nach dem Trocknen bei 90° bei der Analyse folgende Zahlen :

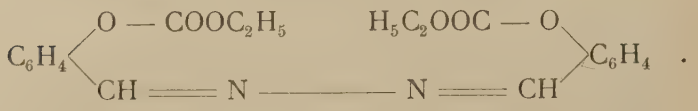
I. 0,2374 g Substanz gaben
0,5413 g Kohlendioxyd und
0,1136 g Wasser.

II. 0,1948 g Substanz gaben 13,7 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 708,5 mm Druck.

Gefunden :				Berechnet für $C_{20}H_{20}O_6N_2$:	
I.		II.			
62,19 %	C	—		62,50 %	C
5,31 »	H	—		5,21 »	H
—		7,55 %	N	7,29 »	N.

Der Körper ist unlöslich in kalter verdünnter

Kalilauge, enthält also kein Phenolhydroxyl. Analyse und Bildungsweise führen zu der Formel



Das Bis-o-Aldehydophenylkohlensäureesterhydrazon krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, zu Sternen vereinigten Nadeln. Es löst sich schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol, in Aether, Benzol und Eisessig. In Ligroïn ist es unlöslich.

o-Aldehydophenylkohlensäureester und Hydrazobenzol.

Zu dem Versuche, Hydrazobenzol auf den o-Aldehydoester einwirken zu lassen, führte die Ueberlegung, dass Hydrazobenzol wohl im ersten Augenblicke verseifend wirken, die frei werdende o-Aldehydophenylkohlensäure aber in statu nascendi auf das Hydrazobenzol in ihrer tautomeren Form einwirken könnte, ebenso wie es Bistrzycki (siehe Seite 12) bei der Opiansäure beobachtet hat.

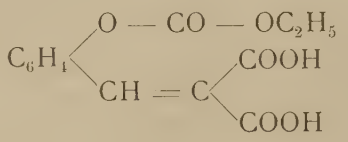
Es zeigte sich, dass bei kurzem Kochen einer konzentriert-alkoholischen Lösung, welche äquimolekulare Mengen von o-Aldehydoester und Hydrazobenzol enthält, beide Körper nicht aufeinander einwirken. Das beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser ausgeschiedene Produkt erwies sich als unverändertes Hydrazobenzol.

Eine Reaktion trat ein, als ich folgendermassen verfuhr : 2 g des Esters wurden mit 1,88 g Hydrazobenzol zwei Stunden im Oelbade bei ca. 150° erhitzt. Das rot gefärbte ölige Reaktionsprodukt erstarrte nach dem Uebergiessen mit Wasser nach einiger Zeit zu einer rötlichen Masse, welche nach dem Trocknen fast farblos war. Der Körper wurde aus Alkohol unter Zusatz von sehr wenig Wasser umkrystallisiert und schmolz nach dem Trocknen bei 69 $^1/_2$°. Die Zahlen, welche er bei der Analyse lieferte [Gef. 70,02 und 69,73 % C; 6,31 und 6,43 % H; 11,14 % N], konnten jedoch mit keiner der berechneten wahrscheinlichen Formeln in Einklang gebracht werden. Der Körper war vermutlich trotz des scharfen Schmelzpunktes nicht einheitlich.

An dieser Stelle seien die Versuche erwähnt, welche ich mit Anilin und dem o-Aldehydophenylkohlensäureester angestellt habe. Ich kochte den Ester sowohl mit der äquimolekularen wie mit der doppelten Menge Anilin in alkoholischer Lösung, erhitzte ferner das Ester-Anilingemisch ohne Lösungsmittel längere Zeit auf 130°, konnte aber nach dem Ausschütteln des entstandenen Produktes mit verdünnter Salzsäure in keinem Falle etwas anderes als undefinierbare Oele erhalten.

Kondensation von o-Aldehydophenylkohlensäureester mit Malonsäure.

In der Hoffnung, durch Einwirkung von Malonsäure auf den o-Aldehydophenylkohlensäureester zu einer Säure von der Formel



zu gelangen, brachte ich die beiden ersteren Körper mit einander zur Reaktion.

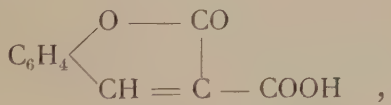
5 g Ester und 3 g Malonsäure wurden 3 Stunden auf dem schwach siedendem Wasserbade erhitzt. Schon nach kurzer Zeit trat eine deutlich bemerkbare Entwicklung von Kohlendioxyd ein, die später nachliess. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit verdünnter Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt ; hierbei ging die entstandene Säure in Lösung. Zur Entfernung des überschüssigen o-Aldehydophenylkohlensäureesters wurde die Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser mit Aether geschüttelt und der Aether abgehoben. Die alkalische Lösung wurde hierauf zur Verjagung des in ihr gelösten Aethers kurze Zeit auf dem schwach siedenden Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich ein Oel aus, das nach einigem Stehen fast vollständig zu rötlich-weissen Nadeln erstarrte. Das

getrocknete Produkt (0,8 g) schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser scharf bei 187° und lieferte, bei 110° getrocknet, die folgenden analytischen Daten :

0,2052 g Substanz gaben
0,4744 g Kohlendioxyd und
0,0620 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{10}H_6O_4$:	
63,05 %	C	63,16 %	C
3,31 »	H	3,16 »	H.

Der Analyse zufolge hat der Körper die Zusammensetzung der zuerst von Stuart[1] aus Salicylaldehyd und Malonsäure erhaltenen Cumarinkarbonsäure. Mit dieser Thatsache stimmen auch die Eigenschaften der Säure aufs beste überein; sie zeigt genau den von Stuart angegebenen Schmelzpunkt und liefert bei der Destillation Cumarin, welches durch Geruch und Schmelzpunkt leicht identificiert werden konnte. Es ist somit ohne Zweifel Cumarinkarbonsäure von der Formel

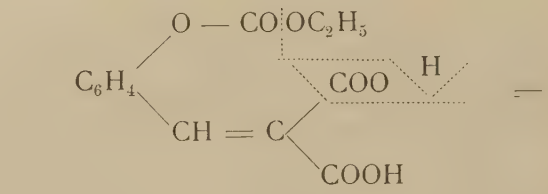


welche bei der Einwirkung von Malonsäure auf o-Aldehydophenylkohlensäureester entstanden ist.

Der Verlauf der Reaktion ist sehr wahrscheinlich so zu erklären, dass sich im ersten Moment die erhoffte

[1] Journal of Chemical Society **49**, 366.

Dikarbonsäure gebildet hat, welche jedoch Kohlendioxyd und Alkohol abspaltete, wie folgende Gleichung zeigt :

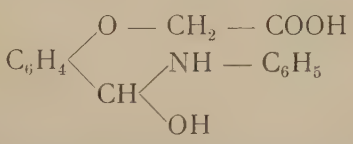


Weniger begründet erscheint die Annahme, dass das im ersten Augenblick gebildete Wasser die Abspaltung der Gruppe — O — $COOC_2H_5$ veranlasst habe, weil Versuche mit dem Ester ergaben, dass derselbe gegen verdünnte Säuren recht beständig ist.

Im Sinne der zuerst ausgesprochenen Vermutung erscheint die soeben beschriebene Reaktion als eine neue Bildungsweise des Cumarinringes; nach der letzteren Annahme ist sie weiter nichts als das bereits bekannte Resultat der Einwirkung von Malonsäure auf Salicylaldehyd.

II. Ueber einige Derivate der o-Aldehydophenoxyessigsäure.

Wie bereits Seite 17 erwähnt, stiess Rössing beim Studium der o-Aldehydophenoxyessigsäure auf ein eigentümliches Verhalten dieses Körpers gegen Anilin. Indem er [1] zu einer heissen alkoholischen Lösung der Säure die äquivalente Menge Anilin fügte und dann schwach mit Salzsäure ansäuerte, erhielt er das salzsaure Salz eines Körpers, dessen Analyse und Verhalten auf die Formel



stimmte. Die Säurenatur des Körpers konnte Rössing dadurch feststellen, dass es ihm gelang, denselben bei vorsichtiger Einwirkung von Alkali unverändert in Lösung zu bringen. Abweichend von dem gewöhnlichen Verlauf der Reaktion zwischen Aldehyden und Anilin ist also in diesem Falle das Anilin an den Aldehyd addiert worden.

Dieses bemerkenswerte Verhalten liess eine Untersuchung der o-Aldehydophenoxyessigsäure und ihrer Ester wünschenswert erscheinen.

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **17**, 2992.

Darstellung der o-Aldehydophenoxyessigsäure.

Zur Gewinnung der o-Aldehydophenoxyessigsäure verfuhr ich nach der Vorschrift von Rössing [1]:

Salicylaldehyd wird mit der äquivalenten Menge Monochloressigsäure auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen und die Schmelze mit Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,2-1,3 bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Das Gemisch erhitzt sich stark und erstarrt nach einiger Zeit zu einem dünnen Krystallbrei von o-aldehydophenoxyessigsaurem Natron. Man erhitzt immer auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren mit einem Pistill so lange, bis die Masse sich kaum noch kneten lässt, löst in heissem Wasser und übersättigt die Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure. Alsdann scheidet sich die o-Aldehydophenoxyessigsäure gewöhnlich in gelben Krystallblättern, seltener als Oel aus.

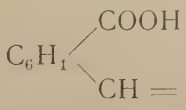
Die Ausbeute an der Säure lässt zu wünschen übrig. Nach den Erfahrungen, welche ich bei der Darstellung derselben machte, empfiehlt es sich, die berechnete Menge Natronlauge vom specifischen Gewicht 1,2 anzuwenden. Bei höherer Konzentration des Alkalis war das Produkt zwar gewöhnlich reiner weiss, aber die Ausbeute wurde geringer. Unter den angegebenen Bedingungen lieferten 30 g Salicylaldehyd 20 g o-Aldehydophenoxyessigsäure, was 45 % der von der Theorie verlangten Menge entspricht.

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **17**, 2992.

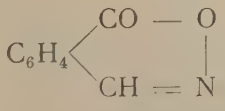
Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhielt ich die Säure in rein weissen Blättern vom Schmelzpunkt 132°.

o-Aldoximphenoxyessigsäureäthylester.

Zunächst schien es von Interesse, die Einwirkung von Hydroxylaminsalz auf die Aldehydosäure näher zu studieren. Allerdings war bereits von Elkan [1] die o-Aldoximphenoxyessigsäure vom Schmelzpunkt 138° dargestellt worden; der genannte Forscher hatte jedoch nur in der Kälte in alkalischer Lösung operiert. Das interessante Verhalten, welches nach der Arbeit von Allendorff [2] die Phtalaldehydsäure gegen Hydroxylaminsalz zeigt, indem sie in wässriger Lösung die Benzaldoxim-o-karbonsäure,



in alkoholischer Lösung dagegen das zugehörige Anhydrid,



lieferte, führte zu dem Versuche, auch in alkoholischer Lösung Hydroxylaminsalz auf o-Aldehydophenoxyessigsäure einwirken zu lassen.

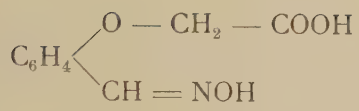
[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **19**, 3051.
[2] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **24**, 2346.

Ich verfuhr dabei wie üblich, indem ich zu einem Molekül der Aldehydosäure, gelöst in achtzigprozentigem Alkohol, anderthalb Moleküle Hydroxylaminchlorhydrat fügte und die Lösung zwei Stunden am Rückflusskühler kochte. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Wasser versetzt; es schied sich ein Oel aus, das sehr bald zu einer weissen Masse erstarrte. Der Körper schmolz nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bei 80° und lieferte, bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, die folgenden Analysenzahlen:

0·1677 g Substanz gaben
0,3645 g Kohlendioxyd und
0,0978 g Wasser.

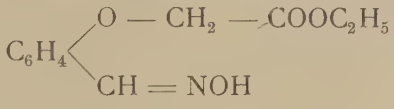
Gefunden:		Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N$:	
59,27 %	C	59,19 %	C
5,90 »	H	5,83 »	H.

Der Körper löst sich nicht in kalter verdünnter Sodalösung, ist also keine Säure. Von verdünnter Kalilauge wird er leicht aufgenommen; erwärmt man die alkalische Lösung kurze Zeit und säuert sie nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheidet sich ein bald erstarrendes Oel aus; diese Substanz schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser unter vorhergehendem Erweichen bei 138°; sie erwies sich als leicht löslich in kalter verdünnter Soda und ist somit aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit der von Elkan erhaltenen o-Aldoximphenoxyessigsäure von der Formel



und dem Schmelzpunkt 138°.

Das Verhalten des aus o-Aldehydophenoxyessigsäure und Hydroxylaminsalz unter den angegebenen Bedingungen entstehenden Körpers und seine durch die Analyse gefundene Zusammensetzung lässt es ausser Zweifel erscheinen, dass in ihm der o-Aldoximphenoxyessigsäureäthylester von der Formel



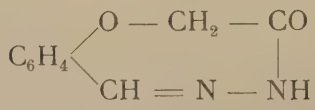
vorliegt. Die beschriebene Reaktion ergiebt das überraschende Resultat, dass sich die Aldehydosäure selbst in dem verdünnten, 80-prozentigen Alkohol unter Mithilfe der aus dem Hydroxylaminchlorhydrat frei werdenden Salzsäure verestert hat. Die Menge des Alkohols, in welchem ich die Reaktion vor sich gehen liess, betrug etwa das fünfzehnfache Gewicht der angewendeten Aldehydosäure; die Flüssigkeit konnte daher nur etwa 0,8 % Salzsäuregas enthalten, ein Umstand, der die leichte Esterificierung noch auffälliger erscheinen lässt.

Auch diese Reaktion scheint, wie die Bildung des von Rössing aufgefundenen Anilinadditionsproduktes, darauf hinzudeuten, dass bei der o-Aldehydophenoxyessigsäure gewisse merkwürdige Verhältnisse vorliegen. Worin das Wesen dieser Eigentümlichkeit zu suchen ist, entzieht sich nach den

bisher gemachten Beobachtungen der Beurteilung. Dass sich dieses anormale Verhalten durch die Annahme einer tautomeren Form erklären liesse, geht aus den später zu besprechenden Versuchen nicht hervor.

Bis-o-Aldehydophenoxyessigsäurehydrazon.

Da die Möglichkeit vorlag, dass auch die o-Aldehydophenoxyessigsäure bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat ähnlich wie die Phtalaldehydsäure (siehe Seite 40) ein ringförmiges Produkt von der Formel



bilden könnte, studierte ich diese Reaktion etwas näher.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von o-Aldehydophenoxyessigsäure soviel Hydrazinhydrat, dass die Flüssigkeit noch eben sauer reagiert, so scheidet sich ein Produkt aus, welches durch seinen unscharfen Schmelzpunkt als ein Gemenge gekennzeichnet ist. Löst man den Körper in viel siedendem Wasser, so scheidet sich ein Teil beim Erkalten in tiefgelben Kryställchen vom Schmelzpunkt 222° aus; in dem Filtrat von diesem Körper fällt durch Zusatz von verdünnten Säuren ein Produkt nieder, welches, aus viel siedendem Wasser umkrystallisiert, ebenfalls bei 222° schmilzt. Der Körper ist eine Säure, da er

beim Schütteln mit kalter verdünnter Sodalösung leicht in Lösung geht. Das erhaltene Gemisch bestand somit wahrscheinlich aus der bei 222° schmelzenden Säure und ihrem Diammoniumsalz.

Leicht und reichlich entsteht das Bis-o-Aldehydophenoxyessigsäurehydrazon, wenn man zu der Lösung der o-Aldehydophenoxyessigsäure in verdünnter Natronlauge die berechnete Menge Hydrazinhydrat fügt und die Flüssigkeit einmal aufkocht. Wird nun nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so fällt der neue Körper als tiefgelber Niederschlag aus. Für die Analyse wurde derselbe aus Alkohol umkrystallisiert und bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Er lieferte alsdann folgende Zahlen :

I. 0,2397 g Substanz gaben
0,5283 g Kohlendioxyd und
0,1036 g Wasser.

II. 0,1945 g Substanz gaben
0,4315 g Kohlendioxyd und
0,0855 g Wasser.

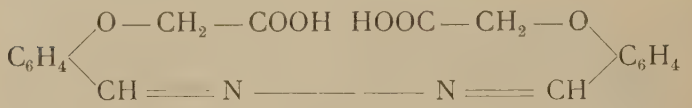
III. 0,2050 g Substanz gaben 14,8 ccm feuchten Stickstoff bei 13,5° und 705 mm Druck.

Gefunden :			Berechnet für
I.	II.	III.	$C_{13}H_{16}O_6N_2$:
60,11 % C	60,50 % C	—	60,67 % C
4,80 » H	4,88 » H	—	4,49 » H
—	—	7,91 % N	7,87 » N.

Wie die erste Verbrennung zeigt, erwies sich der Körper als etwas schwer verbrennlich ; die Analyse

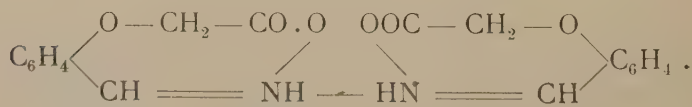
Nr. II wurde daher mit Hilfe von Bleichromat ausgeführt.

Die saure Natur des Körpers und die Analyse zeigen, dass in ihm das Bis-o-Aldehydophenoxyessigsäurehydrazon von der Formel



vorliegt. Dasselbe löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, ist ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in siedendem Benzol oder Ligroïn. Aus viel siedendem Wasser krystallisiert es in intensiv gelben, glänzenden Nädelchen. Wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, erleidet es starke Zersetzung.

Obwohl die Krystalle der Substanz eine intensiv gelbe Farbe besitzen, ist ihre Lösung in Wasser und selbst in verdünnter Soda auffallend schwach gefärbt. Vielleicht kommt der Säure in gelöstem Zustande die folgende Formel zu :



o-Aldehydophenoxyessigsäuremethylester.

Um feststellen zu können, ob die nach der gewöhnlichen Esterificierungsmethode erhaltenen Ester der o-Aldehydophenoxyessigsäure der normalen oder

der Pseudoform angehören, ging ich von dem noch nicht beschriebenen Methylester aus, den ich nach der Methode von E. Fischer und Speier [1] auf die folgende Weise darstellte :

5 g o-Aldehydophenoxyessigsäure wurden in 15 ccm eines Methylalkohols gelöst, der 3 % Salzsäuregas enthielt; die Lösung wurde zwei Stunden im Wasserbade erhitzt. Alsdann wurde der Methylalkohol abdestilliert, das zurückbleibende Oel in Aether gelöst und mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Nach dem Abheben und Trocknen der ätherischen Schicht wurde der Aether im Vakuum verdunstet. Aus der konzentrierten Lösung schoss dabei der neue Ester in langen, farblosen, glänzenden Nadeln an. Dieselben schmolzen, nachdem sie aus Alkohol unter Zusatz eines Tropfen Wassers umkrystallisiert waren, bei 55-56° und lieferten nach dem Trocknen bei 40° die folgenden analytischen Daten :

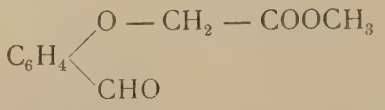
0,2336 g Substanz gaben
0,5260 g Kohlendioxyd und
0,1094 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$:	
61,41 %	C	61,85 %	C
5,21 »	H	5,15 »	H.

Der Körper stellt somit nach Bildungsweise und Analyse den o-Aldehydophenoxyessigsäuremethylester

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **28**, 1150 u. 3253.

dar, für den durch den folgenden Versuch die normale Formel

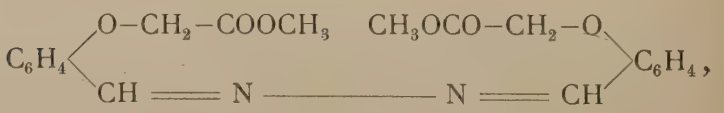


bewiesen werden wird. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

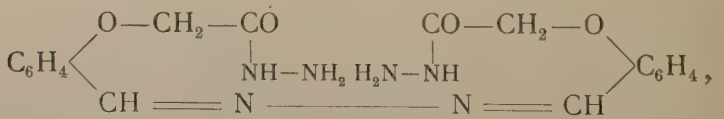
Bis-o-Aldehydophenoxyessigsäuremethylesterhydrazon.

Die Entscheidung über die Constitution des o-Aldehydophenoxyessigsäuremethylesters konnte leicht durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf denselben getroffen werden. Besass der Ester die normale Struktur, so konnten hierbei allerdings verschiedenartige Produkte entstehen; z. B. :

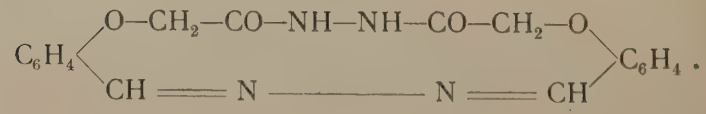
I.



II.



III.



Lag der Ester aber in seiner Pseudoform vor, so war zu erwarten, dass er mit Hydrazinhydrat gar nicht in Reaktion treten würde.

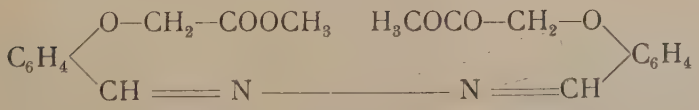
Fügt man zu 2 g o-Aldehydophenoxyessigsäuremethylester, gelöst in absolutem Alkohol, 1,2 g der 50-prozentigen Lösung von Hydrazinhydrat und kocht das Ganze einmal auf, so scheiden sich bald aus der Flüssigkeit kurze, hellgelbe Nädelchen ab. Nachdem ihre Menge nicht mehr zugenommen hatte, wurden sie getrocknet und aus viel siedendem absoluten Alkohol umkrystallisiert. Der so erhaltene Körper schmolz bei 159-160°. Nach dem Trocknen (bei 100°) lieferte er die folgenden analytischen Daten:

I. 0,2170 g Substanz gaben
0,4943 g Kohlendioxyd und
0,1045 g Wasser.

II. 0,1920 g Substanz gaben 13,8 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 712,5 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{20}O_6N_2$:
I.	II.	
62,12 % C	—	62,50 % C
5,35 » H	—	5,21 » H
—	7,66 % N	7,29 » N.

Bildungsweise und Analyse weisen dem entstandenen Produkte die Formel



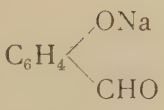
zu. Die Entstehung dieses Körpers gestattet ohne

weiteres den Rückschluss, dass der nach der gewöhnlichen Esterificierungsmethode erhaltene o-Aldehydophenoxyessigsäuremethylester der normalen Form entspricht.

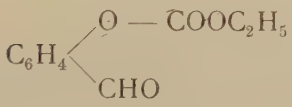
Das Bis-o-Aldehydophenoxyessigsäuremethylesterhydrazon ist sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton und Eisessig. Von verdünnten Alkalien wird es nicht aufgenommen.

Fügt man zu der alkoholischen Lösung des o-Aldehydophenoxyessigsäuremethylesters mehr als die berechnete Menge Hydrazinhydrat, so entsteht ein unansehnliches, in Alkalien lösliches, sehr hoch schmelzendes Produkt. Dasselbe erwies sich als so schwer löslich, dass es aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel umkrystallisiert werden konnte. Auf seine nähere Untersuchung wurde daher verzichtet.

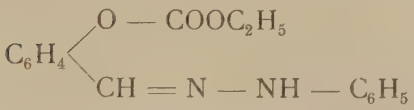
Zusammenstellung der erhaltenen neuen Körper.

1. 

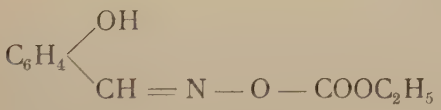
normales Salicylaldehyd-Natrium.

2. 

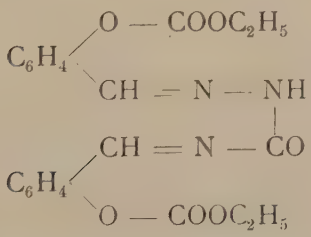
o-Aldehydophenylkohlensäureester.

3. 

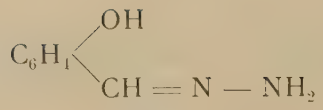
o-Aldehydophenylkohlensäureester-phenylhydrazon.

4. 

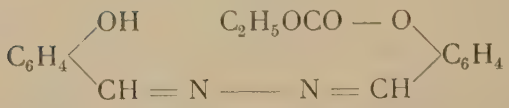
Salicylaldoximkohlensäureester.

5. 

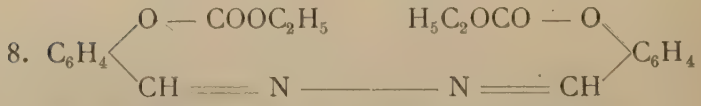
Bis-o-Aldehydophenylkohlensäureester-semicarbazon.

6. 

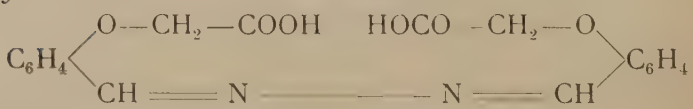
Salicylhydrazon.

7. 

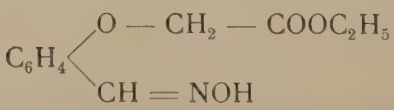
o-Oxybenzal-o-Aldehydophenylkohlensäureester-hydrazon.

8. 

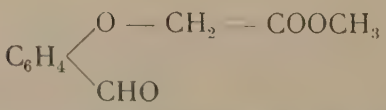
Bis-o-Aldehydophenylkohlensäureester-hydrazon.

9. 

Bis-o-Aldehydophenoxyessigsäure-hydrazon.

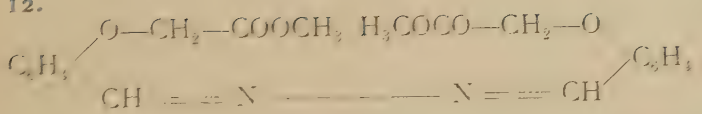
10. 

o-Aldoxim-phenoxyessigsäure-äthylester.

11. 

o-Aldehydophenoxyessigsäure-methylester.

12.



Bis-o-Aldehydophenoxyessigsäuremethylesterhydrazon.

Lebenslauf.

Der Verfasser dieser Arbeit, Hermann Otto Rudolf Cajar, wurde geboren am 19. Januar 1876 als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Albert Cajar und seiner Ehefrau Marie, geb. Heil. Von Ostern 1882 ab besuchte er das Andreas-Realgymnasium zu Berlin und verliess diese Anstalt Oktober 1893 mit dem Zeugnis der Reife. Alsdann studierte er sechs Semester an der Universität Berlin sowie an der technischen Hochschule zu Charlottenburg Chemie, Physik, Mineralogie, Botanik und Philosophie. Im Oktober 1896 folgte er Herrn Professor Dr. Bistrzycki nach Freiburg in der Schweiz und bestand hierselbst am 15. Juli 1897 die mündliche Doktorprüfung.

Er besuchte Vorlesungen und Uebungen bei folgenden Herren Professoren und Dozenten:

Baumhauer, Bistrzycki, Engler, Finkener, E. Fischer, Gabriel, Hirschwald, Klein, v. Kowalski, Kundt †, Liebermann, Rüdorff, Schwendener, Sell †, Stavenhagen, Stumpf, Vogel, Warburg.

Er spricht denselben an dieser Stelle seinen ehrerbietigsten Dank aus.